

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 270 700 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.01.2003 Patentblatt 2003/01

(51) Int Cl. 7: C09J 153/00, C08F 293/00

(21) Anmeldenummer: 02012008.5

(22) Anmeldetag: 31.05.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI
(30) Priorität: 20.06.2001 DE 10129612

(71) Anmelder: **Tesa AG**
20253 Hamburg (DE)
(72) Erfinder:
• **Husemann, Marc, Dr.**
22605 Hamburg (DE)
• **Zöllner, Stephan, Dr.**
22043 Hamburg (DE)

(54) Haftklebemasse insbesondere für unpolare Oberflächen

(57) 14. Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von - 80 °C bis 0 °C aufweist,
- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel

Komponente A ein acryliertes Monomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^{III} = H oder CH₃ und R^{IV} ein oligomeres oder polymeres Glykol mit mindestens zwei Glykoleinheiten darstellt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20 °C bis 175 °C aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.



darstellt, wobei R^I = H oder CH₃ und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der

Beschreibung

- [0001]** Die Erfindung betrifft Haftklebemassen auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) oder die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) enthalten, die Verwendung solcher Haftklebemassen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.
- [0002]** In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit Lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebemassen von anwachsender Bedeutung. Allgemein fördern Umweltauflagen und steigende Kosten diesen Entwicklungsprozeß. Neben SIS-Systemen (Styrol/Isopren/Styrol-Copolymere) werden zunehmend Acrylat-Polymerne aus der Schmelze als Polymerschicht auf Trägermaterialien aufgetragen. Weiterhin werden für spezielle Anwendungen Haftklebebänder mit einem sehr geringen Ausgasungsverhalten benötigt. Dies kann nur durch Hotmeltverfahren gewährleistet werden, da konventionelle Beschichtungen aus der Lösung immer noch geringe Anteile an Restlösemittel enthalten.
- [0003]** Durch die Umstellung auf Hotmelt-Verfahren werden einige der bisher angewandten Vernetzungsmechanismen überflüssig. So können z.B. thermische Vernetzungsverfahren mit Metallchelaten oder multifunktionellen Isocyanaten, die sehr populär bei den Lösungsmittelsystemen sind, nicht mehr angewendet werden. Daher forciert man zur Zeit die Vernetzung von Polyacrylathaftklebemassen durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht (UV) oder mit Elektronenstrahlen (ES). Letztere ist die sogenannte Elektronenstrahlhärtung (ESH).
- [0004]** Weiterhin steigt der Bedarf für repositionierbare Haftklebebänder. Diese Haftklebebänder ziehen auf verschiedenen Substraten nicht auf, d.h. auch nach Verklebungen über mehreren Tagen oder Wochen verändert sich die Klebkraft nicht und die Haftklebebänder lassen sich rückstandslos vom Substrat entfernen. Um nun die Klebkräfte auf polaren Substraten, wie beispielsweise Stahl, herabzusetzen und die Repositionierbarkeit zu gewährleisten, werden sehr häufig unpolare Harze hinzugegeben. Ein unerwünschter Nebeneffekt dieser Methode ist häufig die Migration der Harze innerhalb der Haftklebemasse. Neuere Methoden verwenden Mikropartikel in den Haftklebemassen. Hier werden in der Hitze ausdehbare Mikropartikel [US 5,441,810 A] eingesetzt, die sich nach Temperatureinwirkung ausdehnen und eine leichtere Entfernung vom Substrat erlauben. Nachteilig ist die vor dem Entfernen der Haftklebemasse benötigte Temperaturerhöhung. Weitere Beispiele für die Verwendung von microosphärischen Partikeln sind in der US 5,746,625 A gegeben. Auch hier werden repositionierbare Haftklebemassen bzw. -bänder unter Zugabe dieser Zusätze hergestellt. In den Schriften US 4,166,152 A, US 4,495,318 A und US 4,598,112 A werden ebenfalls klebrige Partikel beschrieben, die als Klebemasse "wiederverwendet" werden können. Alle Klebemassen mit mikrosphärischen Partikeln besitzen den Nachteil, daß diese als Schmelzhaftkleber nicht einsetzbar sind, da im Hotmelt-Verarbeitungsprozess durch die Extrusion hohe Scherkräfte auf die Klebemasse und die Partikel einwirken, so daß die Partikel während der Verarbeitung zerstört werden.
- [0005]** In der EP 0 707 604 A1 werden Polyethylen/butylen-Makromonomere zur Copolymerisation mit Acrylaten eingesetzt. Hierdurch bilden sich Phasen mit einer geringen Glasübergangstemperatur, die wiederum die Klebemassen auf unpolaren Oberflächen auffließen lassen und somit hohe Klebkräfte auf PE und PP gewährleisten. Weiterhin sollten diese Klebemassen durch die geringe Polarität ein zumindest auf polaren Substraten geringes Aufziehverhalten besitzen. Nachteilig ist der schlechte Umsatz des beschriebenen Polymerisationsverfahrens. Zudem müssen diese Haftklebemassen vernetzt werden, da sonst die Kohäsion der Haftklebebänder zu gering wird. Weiterhin lassen sich diese Polyacrylate nur sehr schwer als Hotmelt verarbeiten, da die hohen Restmonomeranteile den Aufkonzentrationsprozeß negativ beeinflussen und Migrationen im Haftklebeband die langfristigen kleintechnischen Eigenschaften negativ beeinflussen können.
- [0006]** In den Schriften US 5,614,586 A und US 5,674,275 A werden klebrige Hydrogele beschrieben, die aus ethoxylierten Comonomeren hergestellt werden können. Die hergestellten Materialien sind repositionierbar, aber keine Haftkleber.
- [0007]** Dagegen werden in US 5,314,962 A A-B-A-Blockcopolymere als Elastomere für Klebemassen beschrieben, die als kohäsionsbildendes Kriterium die A-Domänenbildung besitzen. Durch die Auswahl der verwendeten Comonomere lassen sich aber keine gezielten repositionierbaren Haftklebemassen herstellen.
- [0008]** In der EP 0 921 170 A1 werden A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die mit Harzzusätzen modifiziert wurden. Auch hier sind - bedingt durch die Auswahl der Comonomere und zugesetzten Harze - keine Haftklebemassen mit einer guten Repositionierbarkeit zugänglich.
- [0009]** In der EP 0 408 429 A1 und EP 0 408 420 A1 sind A-B-A-Blockcopolymere beschrieben, die aber über lebende anionische Polymerisation synthetisiert wurden. Diese Polymerne sind aber auf Grund des fehlenden Acrylsäureanteils nicht geeignet als Haftklebemassen, da die innere Kohäsion des Mittelblocks zu gering ist. Weiterhin sind durch die anionische Polymerisation keine Comonomere einsetzbar, die leicht deprotoniert werden könnten, wie z.B. Hydroxyfunktionalisierte oder Ethoxy-funktionalisierte Acrylate bzw. Methacrylate.

[0010] In der US 6,069,205 A werden Di- und Triblock-Copolymere über eine Atom-Transfer-Polymerisation hergestellt und für Klebemassen genutzt. Auch diese Methode ist zur Herstellung von Haftklebemassen nicht geeignet, da Schwermetallverbindungen in relativ hohen katalytischen Mengen eingesetzt werden, die aufwendig über Extraktionsprozesse entfernt werden müssten.

[0011] In der EP 1 008 640 A1 werden Styrol-Blockcopolymere beschrieben, die einen Acrylatmittelblock aufweisen, der sich aber aus den gängigen C₂- bis C₁₄-Alkylacrylaten zusammensetzt. Durch die Beschränkung der Comonomere lassen sich auch nicht mit dieser Methode repositionierbare Haftklebemassen herstellen. Zudem werden auch zur Herstellung dieser Polymere Metallsalze eingesetzt (in Analogie zur US 6,069,205 A), die für Haftklebebandanwendungen aufwendig entfernt werden müssen.

[0012] Aufgabe der Erfindung ist es, verbesserte Haftklebemassen zur Verfügung zu stellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen, die also auch im unvernetzten Zustand beschichtet werden können, eine konstante Klebkraft auf verschiedenen Untergründen besitzen, als Schmelzhaftkleber verarbeitet werden können und eine gute Kohäsion aufweisen.

[0013] Überraschend wird die Aufgabe gelöst durch die erfindungsgemäßen Haftklebemassen, wie sie im Hauptanspruch dargestellt sind. Die Unteransprüche betreffen verbesserte Ausführungsformen dieser Haftklebemassen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

[0014] Entsprechend betrifft die Erfindung eine Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymere mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, dadurch gekennzeichnet, daß

- P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer
- Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A1, A2 besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von - 80 °C bis 0 °C aufweist,
- zumindest eines (A1) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^I = H oder CH₃ und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Monomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei R^{III} = H oder CH₃ und R^{IV} ein oligomeres oder polymeres Glykol mit mindestens zwei Glykoleinheiten darstellt,

- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20 °C bis 175 °C aufweist,

die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

[0015] Die Blockcopolymere der erfinderischen Haftklebemasse enthalten also mindestens die Einheit P(B)-P(A)-P(B) aus einem mittleren Polymerblock P(A) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(A) umschließende Polymerblöcke P(B) und/oder die hierzu inverse Struktureinheit, also mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus einem mittleren Polymerblock P(B) sowie aus zwei den mittleren Polymerblock P(B) umschließende Polymerblöcke P(A) mit der vorstehend beschriebenen Maßgabe für die Polymerblöcke P(A) und P(B).

[0016] Die Blockcopolymere für die erfindungsgemäße Haftklebemasse lassen sich in unterschiedlichsten Strukturen herstellen und vorteilhaft einsetzen. So sei explizit verwiesen auf gerade oder verzweigte Ketten aus den Polymerblöcken P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend einer allgemeinen Struktur [P(A)-P(B)]_n, auf Stempolymere aus P(A) und P(B), beispielsweise entsprechend der allgemeinen Strukturen [[P(A)-P(B)]_n]_mX oder [[P(B)-P(A)]_n]_mX oder [[P(A)-P(B)]_n]_mX[P(A)-P(B)]_p], oder der allgemeinen Strukturen [[P(A)-P(B)]_n]_mXL_p oder [[P(B)-P(A)]_n]_mXL_p, wobei L hier unterschiedliche Reste darstellen können. Die Aufzählung dieser Strukturen soll nur beispielhaft sein und keine Beschränkung darstellen. Dabei seien auch alle "unsymmetrischen" Strukturen eingeschlossen, bei denen alle

EP 1 270 700 A2

der auftretenden Polymerblöcke P(A) und P(B) für sich die obengenannten Definitionen erfüllen, die Indizes n, m p und q aber lediglich das multiple Auftreten der einzelnen Einheiten, nicht aber deren chemische oder strukturelle Identität bedingen. L können bevorzugt Reste sein, welche beispielsweise Poly(meth)acrylate darstellen, welche aber in sich keine Blockstruktur aufweisen. Hierzu zählen insbesondere auch Homopolymere aus den Komponenten A oder B.

[0017] In einer Weiterentwicklung der erforderlichen Haftklebemasse wird für die Komponente A als weiteres Monomer A3 zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt.

[0018] Insbesondere ist es von Vorteil, wenn sich die Komponente A zur Synthese der Polymerblöcke P(A) wie folgt zusammensetzt:

- 10 - 25 bis 97 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend Monomer A1,
 - 3 bis 50 Gew.-% oligomeres oder polymeres Glykol entsprechend Monomer A2,
 - 0 bis 25 gew.-% Vinylverbindungen entsprechend Monomer A3.

[0019] In sehr günstiger Vorgehensweise werden als Monomere für die Komponente A solche Acrylmonomere und/ 15 oder Vinylmonomere gewählt, welche die Glasübergangstemperatur des Blocks P(A) - auch in Kombination mit weiteren Monomeren für die Komponente A - auf unterhalb 0 °C heruntersetzen.

[0020] Als Monomere A1 werden in bevorzugter Weise eine oder mehrere Verbindungen eingesetzt, welche sich durch die allgemeine Formel (I) beschreiben lassen, wobei R^I = H oder CH₃ und der Rest R^{II} gewählt wird aus der 20 Gruppe der aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen, unsubstituierten oder substituierten, gesättigten oder ungesättigten Alkylreste mit 4 bis 14, bevorzugt 4 bis 9 Kohlenstoffatomen.

[0021] Bevorzugte Beispiele für Monomere A1 sind n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylate, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat und deren verzweigten Isomere, wie beispielsweise 2-Ethylhexylacrylat. Weiterhin gehören die zu den oben angeführten Acrylaten entsprechenden Methacrylate zu den bevorzugten Beispielen für die Monomere A1. Verbindungen, welche sich hervorragend als Monomere A1 einsetzen lassen, sind zudem Isobutylacrylat, Isooctylacrylat und Isobornylacrylat.

[0022] Als Monomere A2 werden sehr bevorzugt acrylierte bzw. methacrylierte Polyethylen- bzw. Polypropylenglycole bzw. deren Derivate eingesetzt. Diese Monomere enthalten zumindest zwei Glykoleinheiten. Bevorzugt werden Polyethylenglykolacrylat, Polyethylenglykolmethacrylat, Polypropylenglykolacrylat und/oder Polypropylenglykolmethacrylat eingesetzt. Als sehr bevorzugte, kommerziell erhältliche Beispiele seien hier die Produkte mit den folgenden 30 Handelsnamen erwähnt: Bisomer PPA 6™, Bisomer PPA 5™, Bisomer PEA 6™ (alle BPchemicals AG), Spezifizierungen siehe folgende Tabelle.

Handelsname	Spezifizierung
Bisomer PPA 6	Polypropylenglykol (6 Mol) acrylat
Bisomer PPA 5	Polypropylenglykol (5 Mol) acrylat
Bisomer PEA 6	Polyethylenglycol (6 Mol) acrylat

[0023] Als Monomere A3 zur Synthese der Blöcke P(A) werden bevorzugt ebenfalls solche Monomere eingesetzt, 40 die die Glasübergangstemperatur des Blocks P(A) - auch in Kombination mit den Monomeren A2 und/oder A3 - auf unterhalb 0 °C herabsetzen. Als Vinylverbindung im obigen Sinne werden hier alle Monomere bezeichnet, welche eine zur Polymerisation befähigte vinyloge Doppelbindung aufweisen, insbesondere solche, bei denen diese Doppelbindung durch funktionelle Gruppen für die Polymerisation aktiviert wird. In diesem Sinne lassen sich auch (Meth-)Acrylate in die Gruppe der Vinylmonomere einordnen.

In einer sehr vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird zumindest eines der Monomere der Komponente A, insbesondere zumindest eines der Monomere A3, derart gewählt, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymeren genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen 50 oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

Dies können in besonders günstiger Weise (Meth-)Acrylderivate mit ungesättigten Alkylresten im Rest R^{VI} der allgemeinen Formel



55

sein, wobei R^V = H oder CH₃ ist. Bevorzugt für R^{VI} sind dabei Alkylreste mit 3 bis 14 Kohlenstoffatome, welche mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders

vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester.

In einer vorteilhaften Variante der erfundungsgemäßen Haftklebemasse lassen sich auch Acrylmonomere entsprechend der allgemeinen Formel (III) einsetzen, bei denen die Gruppe -OR^{VI} eine andere funktionelle Gruppe zur Vernetzung der Haftklebemasse darstellt oder eine oder mehrere weitere und/oder andere funktionelle Gruppen zur Vernetzung der Haftklebemasse beinhaltet.

Weiterhin lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere A3 auch Vinylverbindungen mit weiteren, während der (radikalischen) Polymerisation nicht reagierenden Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele sind Isopren und Butadien.

[0024] Bevorzugte Beispiele für Monomere A3 sind weiterhin Vinylacetat, Acrylamide, mit zumindest einer Doppelbindung funktionalisierte Fotoinitiatoren, Tetrahydrofuralacrylat, hydroxyfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, carbonsäurefunktionalisierte (Meth-)Acrylate, amin- oder amidfunktionalisierte (Meth-)Acrylate, weiterhin Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α-Stellung, insbesondere Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylonitril.

Eingesetzt werden im Sinne der Monomere A3 können weiterhin vorteilhaft Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allyalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glyceridymethacrylat.

[0025] In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform der erforderlichen Haftklebemasse sind solche zur Vernetzung befähigten funktionellen Gruppen eingeführt, welche durch den Einfluß thermischer Energie zu einer Vernetzungsreaktion befähigt sind. Sehr bevorzugt sind hier Hydroxy-, Carboxy-, Epoxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

[0026] Als Monomere für die Komponente B werden bevorzugt solche Verbindungen gewählt, daß die Polymerblock P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Polymerblöcken P(A) auszubilden.

Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Komponente B eingesetzt werden, sind Vinylaromaten, Methylmethacrylate, Cyclohexylmethacrylate, Isobornylmethacrylate. Besonders bevorzugte Beispiele für die Komponente B sind Methylmethacrylat und Styrol.

[0027] Es hat sich für die Erfindung als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht M_N (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

[0028] Der Anteil der Polymerblöcke P(B) liegt bevorzugt zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% der gesamten Blockcopolymere.

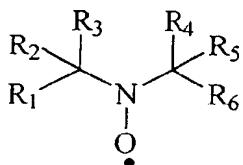
[0029] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erforderlichen Haftklebemasse, bei welchem das Blockcopolymer über eine Trithiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation hergestellt wird.

[0030] Zur Herstellung der für die erfundungsgemäßen Haftklebemassen eingesetzten Blockcopolymere können prinzipiell aber auch alle kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, wie z.B. die ATRP (Atom-Transfer Radical Polymerization), oder die Nitroxid/TEMPO kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess (rapid addition-fragmentation chain transfer).

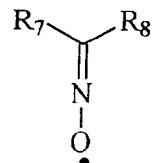
[0031] Die Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 6 und 72 h.

[0032] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylthioketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösemittel, wie Toluol oder Xylool, oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien bzw. Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatorgemische eignen sich hervorragend.

Zur Radikalstabilisierung werden Nitroxide des Typs (IVa) oder (IVb) eingesetzt:



(IVa)



(IVb)

wobei R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

i) Halogenide, wie z.B. Chlor, Brom oder Iod

- 15 ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, welche gesättigt, ungesättigt und aromatisch sein können,
iii) Ester $-COOR_9$, Alkoxide $-OR_{10}$ und/oder Phosphonate $-PO(OR_{11})_2$,

wobei R_9 , R_{10} oder R_{11} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

20 [0033] Die Verbindungen (IVa) oder (IVb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein und somit zum Aufbau der Blockcopolymere als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0034] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation Verbindungen des Typs:

25 • 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL

30 • 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6,-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

35 • N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid

• N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid

• N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid

• N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid

40 • N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid

45 • Di-t-Butylnitroxid

• Diphenylnitroxid

50 • T-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0035] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode wird die Atom Transfer Radical Polymerization ATRP eingesetzt, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Cu-, Ag- oder Au-Komplexe [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1] eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

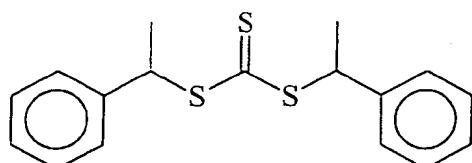
[0036] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Blockcopolymere auch über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z.B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0037] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur P(B)-M repräsentiert, wobei M ein Metall der Gruppe I des Periodensystems ist, wie z.B. Lithium, Natrium oder Kalium. Das Molekulargewicht des Polymers wird durch das Verhältnis von Initiator zu Monomer vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden dann die Monomere für Block P(A) hinzugegeben, um dann anschließend wiederum durch Zugabe des (der) Monomer(e) für Block P(B) den Polymerblock P(B)-P(A)-P(B) herzustellen. Alternativ kann P(B)-P(A)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere $[P(B)-P(A)]_n X$ sowie Blockcopolymere P(A)-P(B)-P(A) zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z.B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, ohne sich durch diese Aufzählung unnötig beschränken zu wollen.

Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie z.B. 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind beispielsweise Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen.

[0038] Als sehr bevorzugte Variante wird der RAFT-Prozeß (reversible addition-fragmentation chain transfer) durchgeführt. Der Prozeß ist in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Blockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate [Macromolecules 2000, 33, 243-245], wobei in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke B polymerisiert werden und in einem zweiten Schritt der Mittelblock A polymerisiert wird. Nach der Polymerisation der Endblöcke kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante wird das Trithiocarbonat (V) zur Polymerisation eingesetzt:

10



15

(V)

20

25

[0039] Im Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Haftklebemassen wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder unter verminderter Druck entfernt. Hierbei werden beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt, die bevorzugt das Lösemittel abdestillieren. Doppelschneckenextruder können vorteilhaft gleich- oder gegenläufig betrieben werden.

30

[0040] Zur vorteilhaften Weiterentwicklung werden der erfundungsgemäßen Haftklebemasse bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze zugesetzt. Als Harze werden beispielsweise Terpenharze, Terpenphenolharze, C₅- und/oder C₉-Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und/oder Kolophoniumharze allein oder auch in Kombination miteinander eingesetzt. Prinzipiell lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(A) verträglichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwas-
serstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze.

35

Weiterhin können in bevorzugter Vorgehensweise Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel (beispielsweise RuB, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien) zugesetzt werden.

40

Als mit der Haftklebemasse verträgliche Vernetzer zur chemischen Vernetzung eignen sich bevorzugt Metallchelate, multifunktionelle Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Weiterhin lassen sich unter anderem auch multifunktionelle Acrylate vorteilhaft als Vernetzer für eine durch actinische Bestrahlung hervorgerufenen oder geförderte Vernetzung verwenden.

45

Als die Vernetzung initierende und/oder fördernde Substanzen im Falle einer UV-Vernetzung der Haftklebemasse werden den Blockcopolymeren UV-Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitiatoren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z.B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z.B. 2,2-Diethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z.B. 2-Methoxy-2-hydroxy-propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z.B. 2-Naphthyl-sulfonylchlorid, sowie photoaktive Oxime, wie z.B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbony-)oxim.

50

[0041] Eine Weiterentwicklung, die das erforderliche Verfahren besonders günstig für die Herstellung von beispielsweise Klebebändern macht, zeichnet sich dadurch aus, daß die (gegebenenfalls abgemischte) Haftklebemasse aus der Schmelze heraus weiterverarbeitet wird, wobei sie insbesondere auf einen Träger aufgetragen wird.

55

Als Trägermaterial haben sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien bewährt, wie beispielsweise Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE).

[0042] Im Anschluß an die Herstellung und die Weiterverarbeitung erfolgt vorteilhaft eine Vernetzung der Haftklebemasse. Die Vernetzung erfolgt bevorzugt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung in einem Wellenlängenbereich von etwa 200 bis 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck- oder -Mitteldruck-Lampen mit einer Leistung von z.B. 80

EP 1 270 700 A2

bis 240 W/cm, durch thermische Energie in einem Temperaturbereich zwischen etwa 70 und 140 °C oder durch ionisierende Strahlung, wie beispielsweise Elektronenstrahlhärtung.

Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei langsamer Fahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

[0043] Dementsprechend betrifft die Erfindung schließlich die Verwendung einer wie zuvor beschriebenen Haftklebemasse für ein mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Acrylathaftklebemasse - bevorzugt aus der Schmelze - als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist.

Beispiele

[0044] Die Erfindung soll im folgenden durch einige Beispiele näher erläutert werden, ohne sich hierdurch unnötig beschränken zu wollen.

Eingesetzte kommerziell erhältliche Chemikalien		
Substanz	Vertrieb	Chemische Zusammensetzung
Vazo 67	DuPont	2,2'-Azo-bis(2-ethylpropionsäurenitril)
Regalite R91	Hercules	?????
Bisomer PPA 6	BPchemicals	Polypropylenglykol (6 Mol) acrylat
Bisomer PEA 6	BPchemicals	Polyethylenglykol (6 Mol) acrylat

Testmethoden

Scherfestigkeit (Test TA)

[0045] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde wie folgt vorgegangen: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

Die gemessenen Scherstandzeiten sind jeweils in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

180° Klebkrafttest (Test TB1, TB2)

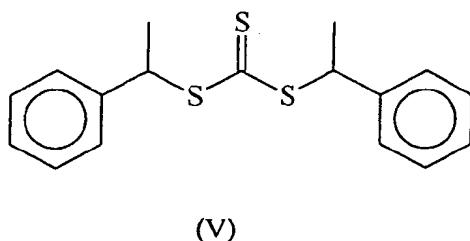
[0046] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahl-Platten (TB1) oder PE-Platten (TB2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Aufziehverhalten (Test TC1, TC2)

[0047] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester als Schicht aufgetragenen Acrylathaftklebemasse wurde auf Stahl-Platten (TC1) oder PE-Platten (TC2) aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde nach 72 h Verklebung mit 300 mm/min und im 180°-Winkel vom Substrat abgezogen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen.

Herstellung des Trithiocarbonats:

[0048] Als Regler wurde folgendes Trithiocarbonat (V) gemäß Macromolecules 2000, 33, 243-245 und Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 hergestellt.

**Durchführung der Polymerisationen**

15 Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI):

[0049] In einem 500 ml Schlenkgefäß wurden 400 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 20 120 °C hochgeheizt, 0,2 g Vazo67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben und unter Rühren 48 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert. ($M_n = 22400$, $M_{w/n} = 1,51$).

25 Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII):

[0050] In einem 750 ml Schlenkgefäß wurden 500 ml Styrol und 3,47 g des Trithiocarbonates (V) (0,01172 mol) eingefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 30 120 °C hochgeheizt und unter Rühren 48 h polymerisiert. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Polymer in 1000 ml Dichlormethan gelöst und dann in 7,5 L Methanol unter starkem Rühren gefällt. Der Niederschlag wurde über eine Fritte abfiltriert und dann via GPC analysiert. ($M_n = 29100$, $M_{w/n} = 1,26$).

Beispiel 1:

35 [0051] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI), 400 g 2-Ethylhexylacrylat, 76 g Bisomer PPA 6™ (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt, nach 5 h mit 0,12 g Vazo 67™ nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.
Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprämierten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

45 Beispiel 2:

50 [0052] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VI), 440 g 2-Ethylhexylacrylat, 36 g Bisomer PPA 6™ (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) befüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt, nach 5 h mit 0,12 g Vazo 67™ nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.
Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprämierten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

55 Beispiel 3:

[0053] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiert-

EP 1 270 700 A2

tes Polystyrol (VI), 360 g 2-Ethylhexylacrylat, 116 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 0,12 g Vazo 67TM (Fa. DuPont) gefüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 70 °C hochgeheizt. Nach 4 h wurden mit 200 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt, nach 5 h mit 0,12 g Vazo 67TM nachinitiiert und nach 24 h die Polymerisation abgebrochen.

5 Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprägten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

10 Beispiel 4:

[0054] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 340 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 40 g Bisomer PEA 6TM (Fa. BPchemicals) und 0,12 g Azobisisobutyronitril (AIBN) gefüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor 15 unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt, nach 2 h mit 0,12g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprägten 23 µm dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

20

Beispiel 5:

[0055] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 340 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 40 g Bisomer PEA 6TM (Fa. BPchemicals) und 0,12 g Azobisisobutyronitril (AIBN) gefüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor 25 unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt, nach 2 h mit 0,12g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer in einem Vakuum/Trockenschrank vom Lösungsmittelgemisch befreit und anschließend aus der Schmelze über eine Breitschlitzdüse auf eine mit Saran geprägten 23 um dicken PET-Träger mit 50 g/m² Masseauftrag beschichtet. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

30

Beispiel 6:

[0056] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Das Haftklebeband wurde nach der Beschichtung mit 10 kGy und 35 200 kV Beschleunigungsspannung mit einer ESH-Anlage der Fa. Crosslinking bestrahlt. Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Beispiel 7:

40 [0057] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 32 g Trithiocarbonat-funktionalisiertes Polystyrol (VII), 300 g n-Butylacrylat, 4 g Acrylsäure, 80 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals) und 0,12 g Azobisisobutyronitril (AIBN) gefüllt. Nach 20 Minuten Durchleiten von Argon und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor 45 unter Rühren auf 60 °C hochgeheizt, nach 2 h mit 0,12g Vazo 67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert, nach 6 h mit 150 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) verdünnt und die Polymerisation nach 24 h abgebrochen. Zur Isolierung wurde auf RT abgekühlt, das Blockcopolymer aus Lösung auf eine mit Saran geprägten 23 µm dicken PET-Träger aufgetragen und das Lappenmuster für 10 Minuten bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m². Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

50

Beispiel 8:

[0058] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller Reaktor wurde mit 1,8 g des Trithiocarbonates (V), 440 g 2-Ethylhexylacrylat, 36 g Bisomer PPA 6TM (Fa. BPchemicals), 4 g Acrylsäure und 250 g Aceton gefüllt, das Gefäß dreimal entgast und dann unter Argon die Polymerisation durchgeführt. Zur Initiierung wurde auf 80 °C hochgeheizt, 55 0,2 g Vazo67TM (Fa. DuPont) hinzugegeben und nach 4 h Reaktionszeit mit weiteren 0.2 g Vazo67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde unter Rühren nach 48 h abgebrochen und auf RT abgekühlt. Das Polymer wurde anschließend vom Lösemittel in einem Vakuumtrockenschrank befreit, in 200 g Toluol und 75 g Styrol aufgenommen und dann wiederum in einem konventionellen Reaktor die Polymerisation gestartet. Hierfür wurde wiederum das Gefäß dreimal entgast und mit Argon gefüllt. Zur Initiierung wurde auf 115°C hochgeheizt und 0.1 g Vazo67TM (Fa.

EP 1 270 700 A2

DuPont) hinzugegeben. Nach weiteren 3 h und 6 h wurde wiederum mit jeweils 0,1 g Vazo67TM (Fa. DuPont) nachinitiiert. Die Polymerisation wurde durch Abkühlen auf Raumtemperatur nach 48 h Reaktionszeit abgebrochen. Das gebildete Blockcopolymer wurde aus Lösung auf eine mit Saran geprämierte 23 µm dicke PET-Träger aufgetragen und das Lappenmuster für 10 Minuten bei 120 °C im Trockenschränk getrocknet. Der Masseauftrag betrug 50 g/m².
 5 Anschließend wurde nach den Testmethoden TA, TB1, TB2, TC1 und TC2 ausgetestet.

Resultate

[0059] In der folgenden Tabelle sind die klebtechnischen Eigenschaften dieser Beispiele 1 bis 7 aufgelistet.

Tabelle 1

Beispiel	SSZ RT /TA [min]	KK/TB1 [N/cm]	KK/TB2 [N/cm]	KK/TC1 [N/cm]	KK/TC2 [N/cm]	Aufziehverhalten Stahl [%]	Aufziehverhalten PE [%]
1	+10000	3,0	0,8	3,1	0,9	+3,3	+12,5
2	+10000	3,8	0,9	4,2	1,1	+10,5	+22,2
3	+10000	2,7	0,6	2,7	0,7	0	+16,7
4	+10000	3,6	0,9	3,8	1,0	+5,6	+11,1
5	+10000	3,5	0,8	3,7	1,0	+5,7	+25
6	+10000	2,0	0,4	2,2	0,4	+10	0
7	+10000	3,2	0,6	3,3	0,6	+3,1	0
8	3480	2,5	0,5	2,9	0,6	+16	+20

SSZ: Scherstandzeiten in min

KK: Klebkraft in N/cm

B1: sofort auf Stahl

B2: sofort auf Polyethylen

C1: nach 72 h auf Stahl

C2: nach 72 h auf Polyethylen

Aufziehverhalten: Prozentualer Anstieg nach 72 h, bezogen auf den Sofort-Wert

[0060] Die Beispiele 1 bis 3 stellen Polystyrolblockcopolymeren dar, die aus der Schmelze beschichtet wurden und unterschiedliche Anteile Bisomer PPA 6TM als Comonomer enthalten. Alle Klebemassen zeigen durch die ethoxylierten Seitenketten sowohl auf Stahl als auch auf Polyethylen ein geringes Aufziehvermögen. Auch sind die Klebemassen durch die erfindungsgemäß Zusammensetzung sehr scherfest. Die Beispiele 4 bis 7 sind Polystyrolblockcopolymeren mit einem höheren mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) und mit ebenfalls unterschiedlichen Anteilen Bisomer PPA 6TM bzw. PEA 6TM. Beispiel 6 wurde zusätzlich mit 10 kGy ES-vernetzt, mit dem Resultat, daß durch die zusätzliche Vernetzung das Klebkraft-Niveau weiter absinkt, das Aufziehverhalten aber nicht verschlechtert wird. Beispiel 7 belegt, daß auch aus Lösung aufgetragene Blockcopolymeren durch die erfindungsgemäß Zusammensetzung ein geringes Aufziehverhalten aufweisen. Beispiel 8 ist ein inverses Blockcopolymer des Typs P(A)-P(B)-P(A), welches ebenfalls ein geringes Aufziehverhalten aufweist.

Patentansprüche

- Haftklebemasse auf Basis von Blockcopolymeren, wobei die Blockcopolymeren mindestens eine Einheit aus drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcken aufweisen, bei denen die drei aufeinanderfolgenden Polymerblöcke in abwechselnder Folge aus der Gruppe der Polymerblöcke P(A) und P(B) gewählt werden, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - P(A) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente A, welche aus zumindest zwei Monomeren A₁, A₂ besteht, wobei der Polymerblock P(A) eine Erweichungstemperatur von - 80 °C bis 0 °C aufweist,
 - zumindest eines (A₁) der Monomere der Komponente A ein Acrylsäure- oder Methacrylsäurederivat der allgemeinen Formel



darstellt, wobei $\text{R}^I = \text{H}$ oder CH_3 und R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist,

- zumindest ein weiteres (A2) der Monomere der Komponente A ein acryliertes Monomer entsprechend der allgemeinen Formel



darstellt, wobei $\text{R}^{III} = \text{H}$ oder CH_3 und R^{IV} ein oligomeres oder polymeres Glykol mit mindestens zwei Glyko-

- leinheiten darstellt,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock repräsentiert, erhältlich aus einer Komponente B, welche aus zumindest einem Monomer B1 besteht, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur von 20 °C bis 175 °C aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) nicht homogen mischbar mit den Polymerblöcken P(B) sind.

2. Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

als Monomer A3 für die Komponente A zumindest eine Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen eingesetzt wird.

3. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
die Komponente A sich wie folgt zusammensetzt:

- 25 bis 97 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate entsprechend Monomer A1,
- 3 bis 50 Gew.-% oligomeres oder polymeres Glykol entsprechend Monomer A2,
- 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen entsprechend Monomer A3.

4. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

im Sinne des Monomers A1 als Rest R^{II} ein aliphatischer linearer, verzweigter oder cyclischer, unsubstituierter oder substituierter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen gewählt wird.

5. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

im Sinne des Monomers A2 Polyethylenglycolacrylate, Polyethylenglycolmethacrylate, Polypropylenglycolacrylate und/oder Polypropylenglycolmethacrylate gewählt werden.

6. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

zumindest eines der Monomere der Komponente A derart gewählt wird, daß es eine oder mehrere funktionelle Gruppen aufweist, welche zu einer Vernetzungsreaktion für der Blockcopolymere genutzt werden können, besonders zu einer thermischen oder strahlenchemischen Vernetzung, ganz besonders zu einer Vernetzung, welche durch UV-Strahlen oder durch Bestrahlung mit Elektronenstrahlen hervorgerufen und/oder unterstützt wird.

7. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

zumindest eines der Monomere der Komponente A aus der Gruppe derjenige Acrylderivate gewählt wird, welche zumindest eine während einer radikalischen Polymerisation nicht reagierende Doppelbindung aufweist.

8. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

die Komponente B derart gewählt wird, daß die Polymerblöcke P(B) in der Lage sind, eine Zwei-Phasen-Domänenstruktur mit den Copolymerblöcken P(A) auszubilden.

9. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß

die Blockcopolymere ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, insbesondere zwischen 80.000 und 450.000 g/mol aufweisen.

10. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil

der Polymerblöcke P(B) zwischen 10 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% des gesamten Blockcopolymers liegt.

EP 1 270 700 A2

11. Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** bis zu 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, Harze, und/oder daß Additive, insbesondere Vernetzer, Alterungsschutzmittel, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Fettsäuren, Weichmacher, Keimbildner, Blähmittel, Beschleuniger und/oder Füllmittel, zugesetzt sind.
- 5
12. Verwendung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche für ein mit der Haftklebemasse ausgerüstetes Klebeband, insbesondere für ein Klebeband für Verklebungen auf unpolaren Oberflächen, wobei die Haftklebemasse - bevorzugt aus der Schmelze - als ein- oder doppelseitiger Film auf einen Träger aufgetragen ist..
- 10
13. Verfahren zur Herstellung einer Haftklebemasse nach zumindest einem der vorgehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** die Darstellung des Blockcopolymers **durch** eine Tri thiocarbonat-kontrollierte radikalische Polymerisation.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

